



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C09C 3/08, C08K 9/04</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/22052</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. April 2000 (20.04.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/07569 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. Oktober 1999 (08.10.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 46 660.9      9. Oktober 1998 (09.10.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG E.V. [DE/DE]; Permoserstrasse 15, D-04303 Leipzig (DE). <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> HINTERWALDNER, Rudolf [DE/DE]; Kastanienstrasse 13, D-81547 München (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GLÄSEL, Hans-Jürgen [DE/DE]; Brockhausstrasse 59, D-04229 Leipzig (DE). HARTMANN, Eberhard [DE/DE]; Im Wiesengrund 17, D-04509 Priester (DE). MEHNERT, Reiner [DE/DE]; Mittelstrasse 8, D-04416 Markkleeburg (DE). <b>(74) Anwälte:</b> KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> HIGH-TEMPERATURE RESISTANT POLYMERIZABLE METAL OXIDE PARTICLES <b>(54) Bezeichnung:</b> HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGE POLYMERISIERBARE METALLOXIDPARTIKEL <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to high-temperature resistant polymerizable metal oxide particles with a glass transition temperature of the homopolymerizate <math>\geq 100^\circ\text{C}</math> and having a core A. Said core consists of an oxide of a metal or semimetal of the third to sixth main group, of the first to eighth subgroup of the periodic table, or of the lanthanides, and comprises at least one group <math>-(B)w-X</math> bound via the oxygen atom of the oxide or hydroxide, wherein B represents a binding link, and X represents a reactive functional group, and w is equal to 0 or 1. The inventive particles are useful, in particular, for producing coating materials, molding materials and adhesives.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von <math>\geq 100^\circ\text{C}</math> und mit einem Kern A aus einem Oxid eines Metalls oder Halbmetalls der 3. bis 6. Hauptgruppe, der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden und mit mindestens einer über das Sauerstoffatom des Oxids oder Hydroxids gebundenen Gruppe <math>-(B)w-X</math>, worin B ein Bindeglied und X eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe bedeuten und w für 0 oder 1 steht. Die erfindungsgemäßen Partikel sind insbesondere zur Herstellung von Beschichtungsmassen, Formmassen und Klebstoffen brauchbar.</p>			

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidshan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland						

## HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGE POLYMERISIERBARE METALLOXIDPARTIKEL

Die vorliegende Erfindung betrifft hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel, Verfahren zu ihrer Herstellung, Zusammensetzungen welche diese Partikel enthalten und ihre Verwendung.

Nanoskalige, anorganische Materialien (Materialien mit einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich), die mit organischen Resten oberflächenmodifiziert sind, sind bereits bekannt, siehe den unten noch näher diskutierten Stand der Technik. Die bekannten nanoskaligen Materialien einschließlich der Herstellungsverfahren haben eine Reihe von Nachteilen, weshalb ihre Verwendung fast ausschließlich auf das Aufbringen von harten Schichten auf Substratoberflächen begrenzt ist. Diese Nachteile sind überwiegend in der Herstellung der Materialien nach dem Sol-Gel-Prozeß begründet. Der Sol-Gel-Prozeß ist beispielsweise beschrieben in C. J. Brinker und G. Scherer "Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, New York (1989) sowie in DE 1941191 A, DE 3719339 A und DE 4020316 A. Beim Sol-Gel-Prozeß werden anorganische Partikel, beispielsweise wäßrige kolloidale Siliziumdioxidlösungen (Wasserglas), mit Alkoxysilanen über Hydrolyse und Kondensationsreaktionen umgesetzt, wobei Gele unterschiedlicher oder sogar divergierender Eigenschaften erhalten werden.

Die Eigenschaften der nach dem Sol-Gel-Prozeß erhaltenen Partikel lassen sich durch Modifizierung der Oberfläche verändern. So wurde bereits die Umsetzung von kolloidalem Siliziumdioxid nach dem Sol-Gel-Prozeß mit acrylierten Alkoxysilanen in einem inerten organischen Lösungsmittel und die Anwendung der erhaltenen Produkte zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen beschrieben, siehe beispielsweise US 4,455,205, US 4,478,876 und Proceedings RadTech. North America '92, Seiten 457-461 (1992). In analoger Weise wurde bei der Einführung funktioneller Gruppen in strahlungshärtbare Sol-Gel-Beschichtungen verfahren, siehe New J. Chem. 18, 1117-1123 (1994) und DE 4338361 A. Weiter ist in Chem. Mater. 9, 1562-1569 (1997) die Modifizierung von kolloidalem Siliziumdioxid mit einem Trialkoxisilan, das Epoxy- oder 1-Propenylethergruppen aufweist, in wasserfreier, flüssiger organischer Phase beschrieben.

Die nach dem Sol-Gel-Prozeß hergestellten Partikel besitzen folgende Nachteile:

- Sie weisen keine reproduzierbaren Strukturen und Eigenschaften auf.
- Ihre Herstellung ist kostenintensiv und nicht immer umweltfreundlich.
- 5 - Die Lagerstabilitäten sind nicht zufriedenstellend.
- Sie sind nicht oder nur eingeschränkt mit anderen Monomeren copolymerisierbar.
- Die Menge an Partikeln, die in Substrate, wie Lacke etc. aufgenommen werden kann, ist begrenzt.

10

Der Einsatz der nach dem Sol-Gel-Prozeß erhaltenen Partikel beschränkt sich in der Praxis daher auf die Herstellung von kratzfesten, harten Beschichtungen.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Partikel und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, welche zumindest einen der genannten Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollen Partikel zur Verfügung gestellt werden, die einfacher und wirtschaftlicher herstellbar sind und die auch für die

20

Hochtemperaturanwendung geeignet sind.

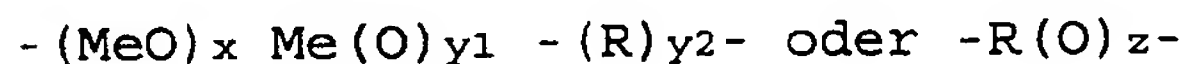
25

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man die Partikel nach einem Verfahren herstellt, bei dem man nicht von einem Sol ausgeht, sondern die Partikel als Feststoffe einsetzt und durch Umsetzung mit geeigneten Reagenzien die Oberfläche modifiziert und kovalent bindet.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher hochtemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von  $\geq 100^\circ \text{C}$  und mit einem Kern A aus mindestens einem Oxid eines Metalls oder Halbmetalls der dritten bis sechsten Hauptgruppe, der ersten bis achten Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden und mit mindestens einer Gruppe  $-(B)_w-X$ , die über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Oxids oder Hydroxids kovalent an den Kern gebunden ist, wobei  $w$  für 0 oder 1 steht und B für einen Rest der Formeln

35



40

steht, worin  $x$  für 0 bis 100,  $y1$ ,  $y2$  und  $z$  unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und Me ein Metall oder Halbmetall der dritten bis sechsten Hauptgruppe oder der dritten bis achten Nebengruppe des

Periodensystem bedeutet, wobei die freien Valenzen von Me eine Bindung an ein weiteres Sauerstoffatom des Kerns A und/oder eine Bindung über ein Sauerstoffatom an ein Me in einer anderen Gruppe B und/oder eine Bindung an ein Sauerstoffatom eines anderen Kerns A darstellen und/oder durch H, einen organischen Rest und/oder einen  
5 Trialkylsilyloxyrest abgesättigt sind;

R für divalentes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, Acyl, Acyloxy oder für einen Rest steht, der nach Entfernung  
10 von zwei phenolischen Wasserstoffatomen aus einer mindestens zwei phenolische Hydroxylgruppen aufweisenden Phenolverbindung verbleibt, wobei R gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Reste substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Alkoxy, Halogen und, im Falle von Aryl- oder Cycloalkylresten, auch  
15 Alkyl, und/oder durch ein oder zwei Sauerstoffatome in der Kette unterbrochen sein kann, und

X eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe oder einen Rest mit einer reaktionsfähigen, funktionellen Gruppe bedeutet.

20

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der hochtemperaturbeständigen, polymerisierbaren Metalloxidpartikel, wobei man die Reste B, B-X oder X an den in fester Form vorliegenden Kern A in Gegenwart einer starken Säure kovalent anbindet.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt folgendes:

Alkyl (auch in Alkoxy, Alkylaryl etc.) bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, die vorzugsweise 1 bis 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome, insbesondere 1  
30 bis 12 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Dodecyl und Stearyl.

35

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl. Beispiele für Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl bevorzugt sind.

40

Aryl (auch in Arylalkyl oder Alkylaryl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.



Bevorzugte Arylalkylgruppen sind Benzyl oder Phenethyl.

Bevorzugte Alkylarylgruppen sind o-, m- oder p-Tolyl oder -Xyl.

5

Beispiele für Alkoxygruppen sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, t-Butoxy etc.

Acyl bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Arylcarbonylgruppe, die vorzugsweise 1 bis 50 Kohlenstoffatome oder 1 bis 18 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 12 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele für Acylgruppen sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Benzoyl etc.. Entsprechendes gilt für Acyloxy. Beispiele für Acyloxy sind insbesondere Acetyloxy, Propionyloxy und Benzoyloxy.

Bei den divalenten Resten R befinden sich beide Bindungsstellen an beliebiger Stelle in dem Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Acylrest. Im Falle von divalentem Arylalkyl und Alkylaryl befindet sich eine Bindungsstelle im Arylteil und die andere im Alkylteil. Bei divalentem Acyl und Acyloxy befindet sich eine Bindungsstelle im Alkyl- oder Arylteil und die andere am Carbonylkohlenstoffatom bzw. am Sauerstoffatom. Divalentes Acyl und Acyloxy ist vorzugsweise so in die Gruppe B eingebunden, dass der Alkyl- oder Arylrest mit Me bzw. dem Sauerstoffatom von  $\text{Me}(\text{O})_2$  verbunden ist.

Die erfindungsgemäßen Partikel zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine hohe Zahl von Seitenketten -(B)w-X aufweisen. Die Zahl der Seitenketten ist größer als 2 und im allgemeinen liegt sie im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 20 bis 50. Die Menge an Seitenketten -(B)w-X, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, beträgt im Allgemeinen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. Die Seitenketten können bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 75 Gew.-% der Partikel ausmachen.

Die mittlere Teilchengröße (bestimmt mittels Rasterelektronenmikroskopie) der erfindungsgemäßen Partikel kann bis zu 1 mm betragen. Im allgemeinen liegt sie im Bereich von 1 nm bis 0,5 µm, mit Vorteil im Bereich von 1 bis 500 nm, vorzugsweise 1 bis 300 nm bzw. 1 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 50 nm. Die spezifische Oberfläche (BET, bestimmt nach DIN 66131) liegt im allgemeinen im Bereich von

50 bis 400 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 70 bis 300 m<sup>2</sup>/g.

Die Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate der erfindungsgemäßen Partikel ist  $\geq 100$  °C, mit Vorteil  $\geq 150$  °C, vorzugsweise  $\geq 250$  °C, insbesondere  $\geq 350$  °C und besonders bevorzugt  $\geq 400$  °C. Die Obergrenze liegt im allgemeinen bei 600 °C, vorzugsweise bei 500 °C.

Der Kern A der erfindungsgemäßen Partikel wird aus einem Oxid mindestens eines Metalls oder Halbmetalls der dritten bis sechsten Hauptgruppe, der ersten bis achten Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden gebildet. Der Ausdruck Oxid umfaßt auch Hydroxide und (gemischte) Oxid-Hydroxide. Es können Gemische unterschiedlicher Oxide oder Mischoxide zur Anwendung kommen. Der Kern weist an der Oberfläche Hydroxygruppen auf, über welche die Anbindung der Seitenketten - (B)<sub>w</sub>-X erfolgt. Beim Kern A handelt es sich ebenfalls um Partikel, deren Teilchengrößen und Oberflächen in den oben genannten für die erfindungsgemäßen Partikel angegebenen Bereichen liegen.

20

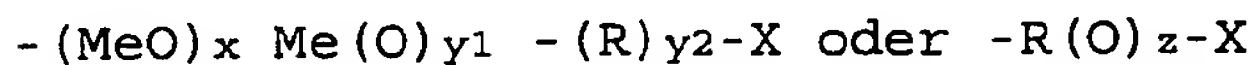
Für den Kern A kommen vorzugsweise die Oxide folgender Metalle oder Halbmetalle in Frage:

Dritte Hauptgruppe: B, Al, Ga;  
Vierte Hauptgruppe: Si, Ge und Sn;  
Fünfte Hauptgruppe: As, Sb und Bi;  
Sechste Hauptgruppe: Te;  
Erste Nebengruppe: Cu;  
Zweite Nebengruppe: Zn, Cd;  
Dritte Nebengruppe: Sc, Y, La;  
Vierte Nebengruppe: Ti, Zr, Hf;  
Fünfte Nebengruppe: V, Nb;  
Sechste Nebengruppe: Cr, Mo, W;  
Siebte Nebengruppe: Mn;  
Achte Nebengruppe: Fe, Co, Ni;  
Lanthaniden: Ce, Yb, Lu.

Bevorzugt sind die Oxide von Metallen oder Halbmetallen der dritten und vierten Hauptgruppe sowie der ersten, vierten, sechsten und achten Nebengruppe des Periodensystems, sowie Gemische und Mischoxide davon.

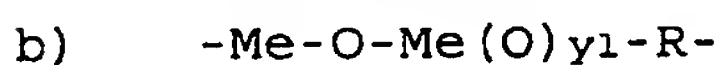
Besonders bevorzugt sind die Oxide von Si, Al, Ti, Zr, sowie Gemische und Mischoxide davon.

Die Seitenketten der erfindungsgemäßen Partikel werden gebildet  
5 durch die funktionelle Gruppe X (wenn  $w = 0$ ) oder durch Reste der Formeln:



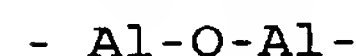
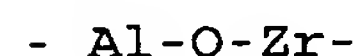
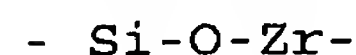
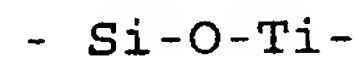
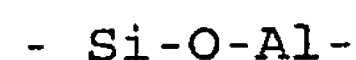
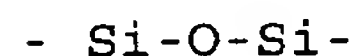
worin  $x$ ,  $y1$ ,  $y2$  und  $z$  sowie Me die oben genannten Bedeutungen besitzen. Die Metalle bzw. Halbmetalle Me können gleich oder verschieden  
10 sein. Vorzugsweise ist Me eines der oben für den Kern A als bevorzugt genannten Metalle oder Halbmetalle.  $x$  steht vorzugsweise für 0 bis 10, insbesondere 0, 1, 2, 3 oder 4 und besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

15 B ist vorzugsweise ausgewählt unter folgenden Resten:



worin  $y1$  für 0 oder 1 steht und R die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

Weiterhin ist  $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-$  im Rest b) vorzugsweise ausgewählt unter:  
25



und  $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-$  im Rest c) steht vorzugsweise für  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Zr}-$ .

35 Die Reihenfolge unterschiedlicher Metallatome im Rest

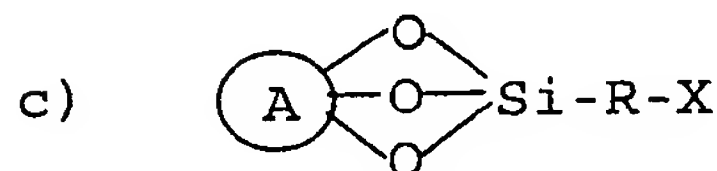
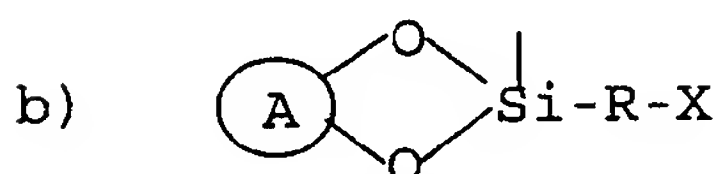
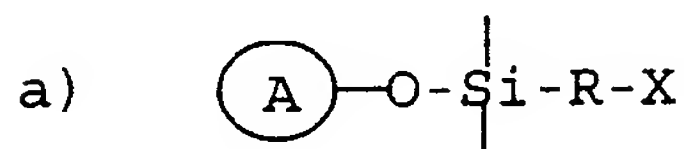
$-(\text{MeO})_x \text{Me}(\text{O})_{y1} - (\text{R})_{y2} -$  ist beliebig. Die Anbindung an den Kern kann über das eine oder das andere Metallatom erfolgen, z.B.  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$  kann so in die Seitenkette eingebaut sein, daß die Anbindung an den Kern entweder über das Si-Atom oder über das Al-Atom erfolgt.

40

Die Metalle bzw. Halbmetalle Me können über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Kerns gebunden sein. Dies läßt sich anhand des



folgenden Beispiels mit Me = Si veranschaulichen:



Wenn bei den Strukturen a) und b) die freien Valenzen des Si-Atoms  
5 durch Alkoxygruppen abgesättigt sind, kann durch AlkOH-Abspaltung  
eine Bindung an ein oder zwei weitere Kerne A erfolgen.

Die freien Valenzen von Me können auch eine Bindung über ein  
Sauerstoffatom an ein Me in einer anderen Gruppe B des gleichen oder  
10 eines anderen Partikels oder eine Bindung an ein Sauerstoffatom ei-  
nes anderen Kerns darstellen. Auf diese Weise wird ein Netzwerk ge-  
bildet, beispielsweise wie in einem Silikat oder einem Alumosilikat.  
Alternativ können die freien Valenzen durch einen organischen Rest  
abgesättigt sein. Geeignete organische Reste sind Alkyl, Alkenyl,  
15 Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, eine Gruppe der For-  
mel  $R^1COY-$ , worin  $R^1$  den nach Entfernung der Carboxylgruppe verblei-  
benden Rest einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäure  
oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure bedeutet und Y für O oder  $NR^2$  steht, wobei  
 $R^2$  für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, oder eine phosphorhaltige, insbeson-  
20 dere phosphat-, pyrophosphat- und phosphitgruppen-haltige Gruppe.

Vorzugsweise sind die freien Valenzen von Me durch Alkyl, Aryl,  
Alkoxy, eine Gruppe der Formel  $R^1COY-$ , worin  $R^1$  und Y die oben ange-  
gebenen Bedeutungen besitzen oder eine phosphorhaltige Gruppe abge-  
25 sättigt, wobei Gruppen der Formel  $R^1COY-$  besonders bevorzugt sind.

Die Gruppe der Formel  $R^1COY-$  ist vorzugsweise abgeleitet von  
Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Vinylessigsäu-  
re, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Citraconsäure, wobei  
30 Acrylsäure und Methacrylsäure besonders bevorzugt sind.

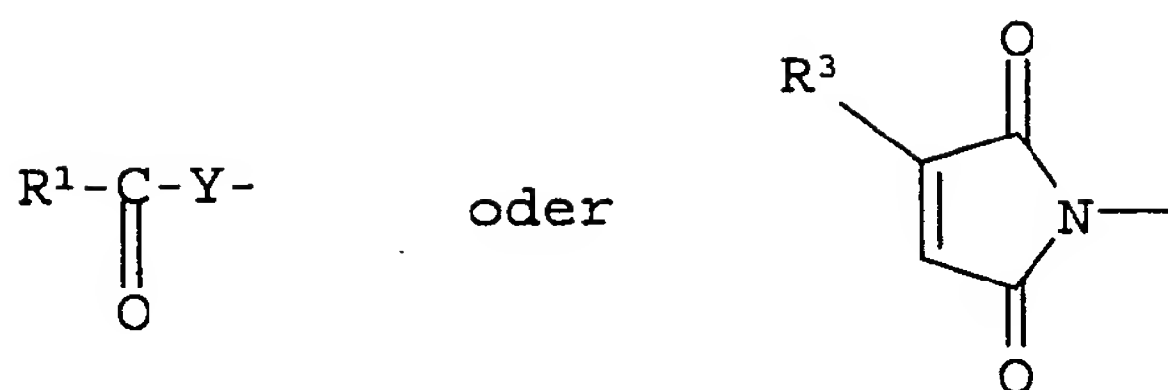
Der Rest R (wenn vorhanden) stellt ein divalentes Bindeglied  
zur reaktionsfähigen funktionellen Gruppe X dar. R kann somit ein

divalenter organischer Rest sein, der sich an ein Sauerstoffatom des Kerns A oder des Segmentes MeO oder an ein Metall oder Halbmetall Me einerseits und an die reaktionsfähige funktionelle Gruppe andererseits anbinden läßt. Im allgemeinen steht R für die oben bereits genannten Reste, wobei der Alkoxy- bzw. Acyloxyrest nicht mit dem Sauerstoffatom an eines der erwähnten Sauerstoffatome des Kerns oder der Gruppen MeO oder R(O) gebunden sein kann. Die Wahl der Gruppe R richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Partikel und nach der Art der reaktionsfähigen funktionellen Gruppe X. Bevorzugte Reste R sind divalentes Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Acyloxy oder ein Rest, der nach Entfernung von zwei phenolischen Wasserstoffatomen von einer Phenolverbindung verbleibt, die mindestens zwei phenolische Hydroxylgruppen aufweist. Geeignete Phenolverbindungen sind Bisphenole, wie sie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1991, Vol. A 19, Seite 349 angegeben sind. Der Inhalt dieser Publikation ist durch Bezugnahme Teil der vorliegenden Anmeldung. Bevorzugt sind Bisphenol A, B oder F.

Weitere geeignete Phenolverbindungen sind polymere Phenolverbindungen, wie Resole, Novolake etc.

Wenn R für einen Phenolrest steht, sind  $y_1$  und  $z = 0$ .

Die reaktionsfähige funktionelle Gruppe soll in der Lage sein, chemische Umsetzungsreaktionen mit anderen funktionellen Gruppen einzugehen, die entweder in den Partikeln bereits vorhanden sind oder extern in Coreaktanten vorliegen. Insbesondere soll sie in der Lage sein, eine Polymerisation (inclusive Polykondensation und Polyaddition) einzugehen, so daß Vernetzung und/oder Härtung erfolgt. Reaktionsfähige Gruppen sind insbesondere Epoxygruppen, Isocyanatgruppen, Gruppen mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom oder Gruppen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung. X kann direkt an B oder ein Sauerstoffatom des Kerns gebunden sein, beispielsweise kann eine Vinylgruppe an eine Alkylgruppe gebunden sein, so daß  $-(B)_w-X$  für eine Alkenylgruppe steht. X kann auch über ein Bindeglied Z an B gebunden sein. Z ist im allgemeinen  $O$ ,  $NR^2$ , wobei  $R^2$  für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, OCO, COO, NHCO oder CONH. Bevorzugte Gruppen X mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung sind solche der Formel

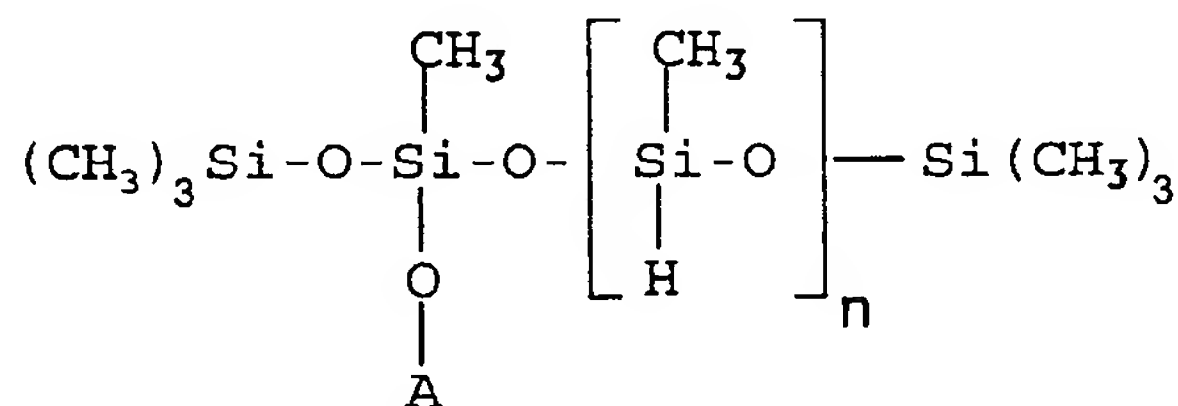


worin  $\text{R}^1$  den nach Entfernung der Carboxylgruppe verbleibenden Rest einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäure oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure bedeutet, Y für O oder NR<sup>2</sup> steht und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, die gleich oder verschieden sein können, für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.  $\text{R}^1$  ist vorzugsweise abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Ein Beispiel für X ist die Acryl- oder Methacrylgruppe, die vorzugsweise über O oder NH an B gebunden ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform sind Partikel, bei denen der Kern A Siliciumdioxid, Titandioxid oder ein Si/Al-Mischoxid ist, -B-X für  $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}(\text{CH}_2)_n\text{OCOCR}^4 = \text{CH}_2$  oder  $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCOCR}^4 = \text{CH}_2$  steht, wobei Me für Si, Al, Ti oder Zr, x für 1 oder 2, y<sub>1</sub> für 0 oder 1, n für 2 bis 6 und R<sup>4</sup> für H oder CH<sub>3</sub> steht, wobei die freien Valenzen von Si, Al, Ti oder Zr durch Alkoxyreste abgesättigt und/oder an Sauerstoffatome des gleichen oder eines anderen Kerns A gebunden sind.

Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Thiolgruppen und Silanreste.

Eine Ausführungsform mit Silanresten sind Partikel, bei denen die Seitenketten durch einen Polyalkylhydrogensiloxanrest (Me = Si; x = 30-100; y<sub>1</sub> und y<sub>2</sub> = 0; X = H) gebildet werden. Derartige Partikel lassen sich beispielhaft anhand folgender Formel veranschaulichen:



A = Kern

n = 30 bis 100, insbesondere 30 bis 50

A-O- kann dabei an ein beliebiges Silanatom gebunden sein. Aufgrund der mehreren Silaneinheiten können auch mehrere Kerne an die Siloxankette gebunden sein. Partikel dieser Art sind zur Umsetzung mit Siliconen und Epoxiden und als Haftungsverbesserer brauchbar.

Die erfindungsgemäßen Partikel besitzen in der Regel mehrere Seitenketten. Es ist dann möglich, Gruppen X mit unterschiedlicher Reaktivität einzubauen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität lassen sich die Eigenschaften der Partikel variieren, beispielsweise lassen sich Materialien mit dualen oder sogar multiplen Härtungsfunktionen herstellen.

Die erfindungsgemäßen Partikel sind im allgemeinen in Wasser unlöslich, sie können aber in Wasser oder anderen Medien, in welchen sie unlöslich sind, mittels üblicher Emulgatoren und/oder Schutzkolloide dispergiert werden. Sie können auch aus ihrer Schmelze verarbeitet werden, weil sie Schmelz- und Erweichungspunkte  $< 300^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 250^{\circ}\text{C}$ , besitzen. Im Vergleich zu den entsprechenden mittels Sol-Gel-Prozeß hergestellten Produkten besitzen sie in der Schmelze eine wesentlich verbesserte "Heat History", weil der anorganische Kern die organischen Bestandteile im Makromolekül zumindest temporär schützt. Unter dem Terminus "Heat History" bei Schmelzmassen versteht der Fachmann alle die kritischen Parameter, die beim Aufschmelzen und in der Schmelze die organischen Bestandteile thermisch schädigen und damit die End Eigenschaften, wie z.B. Wärmestandfestigkeit, negativ beeinflussen. Sie hierzu R. Jordan "Schmelzklebstoffe" Bd. 4a (1985) und Bd. 4b (1986), Hinterwaldner-Verlag, München. - Mit den erfindungsgemäßen Partikeln läßt sich diese "Heat History" essentiell verbessern und die Thermosensibilität erheblich reduzieren, was vor allem beim Compoundieren und Applizieren der damit hergestellten Schmelzmassen von Vorteil ist.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Partikel in inerten Lösemitteln, wie Aceton, Methylethylketon, Alkoholen (Methanol, Ethanol, Butanole, etc.), Essigsäureethylester etc., sowie in zahlreichen Coreaktanten löslich, die mit der reaktionsfähigen funktionellen Gruppe X zur Reaktion gebracht werden können. Beispielsweise sind die Partikel in einer großen Zahl ethylenisch ungesättigter Monomere, wie vinylaromatischen Verbindungen, beispielsweise Styrol, Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkanolen oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkandiolen, z.B. Methyl(meth)acrylat, n-Butyl (meth)acrylat;

t-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid und Methacrylamid sowie die N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylierten Produkte davon, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylether, Ester von Vinylalkohol mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> - Alkancarbonsäuren, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinyllactame, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen, Butadien oder Isopren etc., zumindest soweit löslich oder dispergierbar, daß eine Copolymerisation mit den Monomeren vorgenommen werden kann. Durch die Copolymerisation entsteht ein polymeres Netzwerk, in das die Partikel kovalent eingebunden sind.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Partikel werden auch von der Art und dem Mengenanteil der Kernpartikel und der Metalle bzw. Halbmetalle Me in den Seitenketten bestimmt. Mit steigendem Gehalt an diesen Komponenten steigt die Hochtemperaturbeständigkeit der Partikel bis Temperaturen oberhalb 350° C und sogar oberhalb 400° C. Es lassen sich Tg-Werte von bis zu 600° C erzielen. Die Temperaturbeständigkeit solcher Produkte liegt im allgemeinen 50 bis 100° C über dem jeweiligen Glasübergangspunkt. Besonders hochtemperaturbeständige Materialien erhält man, wenn man für die Metalle bzw. Halbmetalle in den Seitenketten Si, Ti und Zr kombiniert.

Die erfindungsgemäßen Partikel können durch geeignete Wahl der reaktionsfähigen Gruppen mit sich selbst zu Homopolymerisaten, vor allem aber mit anderen Reaktionspartnern zu Copolymerisaten umgesetzt werden, beispielsweise wenn man als Reaktionspartner die oben genannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen einsetzt. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften der erhaltenen Produkte nahezu beliebig variieren.

Die Homopolymerisation oder die Copolymerisation mit den Reaktionspartnern (Coreaktanten) erfolgt in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise, beispielsweise durch radikalische Polymerisation, wenn X für ethylenisch ungesättigte Gruppen steht oder einer solche Gruppe aufweist und ethylenisch ungesättigte Monomere als Reaktionspartner verwendet werden. Geeignete Initiatoren für die Polymerisation sind beispielsweise organische Peroxide und Hydroperoxide, wie Benzoylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Persalze, wie Natriumpersulfat, Natriumperoxodisulfat; Wasserstoffperoxid; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril etc. Die radikalische Copolymerisation kann auch durch Licht, beispielsweise UV-Strahlen oder Tageslicht, in Gegen-



wart von Fotoinitiatoren oder durch Elektronenstrahlen initiiert werden. Auch hitzehärtbare Systeme auf Basis von Epoxyden, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und Isocyanaten kommen in Betracht.

5 Polyadditionssysteme liegen vor, wenn eine der Komponenten im System Epoxy- oder Isocyanatgruppen und die andere Komponente Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen aufweist. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Partikel, bei denen die reaktionsfähige Gruppe eine Epoxy- oder Isocyanatgruppe ist, mit Alkoholen oder primären  
10 oder sekundären Aminen, insbesondere Polyolen und Polyaminen, zur Reaktion gebracht werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel erfolgt ausgehend vom Kern A, wobei das gewählte Oxid in fester, feinteiliger  
15 Form eingesetzt wird. Die mittlere Teilchengröße und die spezifische Oberfläche der Kernpartikel liegen im allgemeinen in den oben für die erfindungsgemäßen Partikel angegebenen Bereichen. Brauchbare Kernpartikel sind im Handel erhältlich, beispielsweise als hochdisperse Kieselsäure, wie Aerosil® der Degussa AG, Frankfurt, HDK 80,  
20 100 und 600 der Wacker-Chemie GmbH, München und Cab-O-Sil® der Cabot Corp., Boston, Mass., USA oder hochdisperses Titandioxid, wie Titandioxid P25 der Degussa AG. Auch die Mischoxide sind im Handel erhältlich, z.B. Si-Al-Mischoxide unter der Bezeichnung Aerosil® MOX und COK der Degussa AG.

25

Die Anbindung der Reste B, -B-X und/oder X erfolgt ausgehend von den Kernpartikeln in fester Form in einem Verfahrensschritt (in situ) in Gegenwart von starken Säuren, wie überraschenderweise gefunden wurde. Im allgemeinen wird das die Seitenkette -BX bzw. die  
30 Gruppe -B- bildende Material vorgelegt und die Kernpartikel werden eingearbeitet, beispielsweise durch Rühren. Zweckmäßigerweise wird dabei bei erhöhter Temperatur gearbeitet, die im allgemeinen im Bereich von 30 bis 80°C liegt. Alternativ können die Kernpartikel auch mit dem die Seitenketten bildenden Material imprägniert werden.

35

Falls erforderlich, wird zu dem erhaltenen Gemisch dann ein Reagens gegeben, das in der Lage ist, die Umsetzung mit den OH-Gruppen des Kerns A zu bewirken. Im allgemeinen handelt es sich dabei um eine starke Säure, einschließlich Lewis-Säuren, die als Katalysator die Umsetzung bewirkt. Die Menge an starker Säure liegt im  
40 allgemeinen im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Kernpartikel. Geeignete starke Säuren sind anorganische und organische Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Maleinsäure, Methan-



sulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Anhydride. Geeignet sind auch dualfunktionelle Verbindungen, die mindestens eine Säuregruppe und mindestens eine funktionelle vernetzbare organische Gruppe in ihrem Molekül aufweisen. Beispiele hierfür sind die Ester der  
5 Phosphorsäure mit  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure und Methacrylsäure. Zweckmäßigerweise gibt man ein Tensid (insbesondere ein anionisches oder nicht-ionisches Tensid) in einer Menge von im allgemeinen 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Kernpartikel, zu, um die Benetzung der Kernpartikel zu erleichtern.

10

Die Umsetzung wird bei der oben genannten Temperatur durchgeführt, die Reaktionszeit liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 5 Stunden. Nach beendeter Reaktion wird die starke Säure mit einer Base, beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, neutralisiert. Die dabei gebildeten Salze können gewünschtenfalls mittels  
15 Ionenaustauscher entfernt werden.

Die Anbindung der Seitenkette -B-X erfolgt vorzugsweise in einer Stufe durch Umsetzung mit einer Verbindung Y-B-X, wobei Y für  
20 eine Gruppe steht, die in der Lage ist, mit den Hydroxidgruppen auf der Oberfläche der Kernpartikel zu reagieren. Geeignete Gruppen Y sind beispielsweise Hydroxygruppen, Epoxygruppen, Halogene, metallorganische Gruppen, wie Trialkoxysilan- oder Trialkoxititan-Verbindungen, wobei die freie Valenz von Si und Ti durch die Gruppe  
25 B-X abgesättigt ist. Beispiele für brauchbare Verbindungen Y-B-X sind Acryl- oder Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, Acryl- oder Methacryloxypropyl-trimethoxytitan, Glycidylacrylat oder -methacrylat, Epoxide mit einer, insbesondere 2 oder mehreren Epoxygruppen, wie Glycidol, Mono- und Diepoxide auf Basis von Bisphenol,  
30 Novolak und Kresolen, 2,3-Epoxypropylurethan mit mindestens einer verkappten Isocyanatgruppe, 2,3-Epoxypropyl(meth)acrylat, Allylglycidylcarbonate, Glycidylcyanurate, wie Alkoxy-diglycidylcyanurate, Alkylglycidylether und Glycerylamine etc. MeO-Brücken in der Seitenkette können durch Zugabe der entsprechenden monomeren oder polymeren Metallalkoxylate oder der partiellen Hydrolyseprodukte davon,  
35 beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Dimethoxydisilanol, Polydimethoxysiloxan, Aluminiumisopropylat etc., eingeführt werden. Die für die Einführung der Seitenkette -B-X erforderlichen Ausgangsverbindungen sind im Handel erhältlich oder  
40 können in dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden. Auch die Ausgangsverbindung für die Herstellung der Partikel mit einer Polyalkylhydrogensiloxanseitenkette ist im Handel erhältlich als Bay-silone-Öl MH 15 der Bayer AG.

Alternativ kann die Einführung der Seitenkette in zwei Stufen erfolgen, indem zunächst der Rest B eingeführt wird und im Anschluß daran die Gruppe X mit dem Rest B verbunden wird. Die Einführung des Restes B erfolgt durch Umsetzung der Kernpartikel mit einer Verbindung Y-B-Y', wobei Y die oben genannten Bedeutungen besitzt. Y' steht für eine Gruppe, die in der Lage ist, mit dem zur Einführung der Gruppe X verwendeten Reaktionspartner zu reagieren. Im allgemeinen hat Y' die gleichen Bedeutungen wie Y. Geeignete Verbindungen Y-B-Y' sind beispielsweise Metallalkoxidverbindungen, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Poly-(diethoxysiloxan), Poly(dimethoxysiloxan), Diethoxysiloxan-s-butylaluminat, Diethoxysiloxan-ethyltitanat, Poly-(dibutyltitanat), Poly(octylenglykoltitanat), sowie die in der DE 4020316 A beschriebenen Silicium-, Aluminium- und Titanverbindungen. Auch diese Verbindungen sind im Handel erhältlich (z.B. von Kenrich Petrochemicals Inc., Bayonne, N.J., USA oder Gelest, Inc., Tullytown, P.A., USA) oder in dem Fachmann bekannter Weise herstellbar.

Das erhaltene Produkt wird dann in einem weiteren Schritt mit einem Reagenz zur Einführung der funktionellen Gruppe X umgesetzt. Geeignete Reagentien sind beispielsweise Metallalkoxide, wobei eine Valenz des Metalls mit der funktionellen Gruppe abgesättigt ist. Beispiele für derartige Verbindungen sind Isopropyl-dimethacryl-isostearoyltitanat, Alkoxy-tri(meth)acryltitanat, wobei Alkoxy für  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$  steht, sowie die entsprechenden Siliziumverbindungen etc.. Diese Verbindungen sind von der Firma Kenrich Petrochemicals, Inc., Bayonne, USA, erhältlich oder können in dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden.

Durch Zugabe von Metallalkoxiden, bei denen mindestens eine Valenz des Metalls durch einen von einem Alkoxid verschiedenen Rest abgesättigt ist, können weitere an Me gebundene organische Reste eingeführt werden. Hierfür brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Isopropyl-triisostearoyltitanat, Isopropyl-tri(dodecyl)benzolsulfonyltitanat, Isopropyl-tri(dioctyl)phosphatotitanat, Isopropyl(4-amino)benzolsulfonyl-di(4-dodecyl)benzolsulfonyltitanat, Isopropyl-tri(dioctyl)pyrophosphatotitanat, Isopropyl-tri(N-ethylendiamino)ethyltitanat, Di(dioctyl)pyrophosphato-oxoethylentitanat, Di(dioctyl)phosphato-ethylentitanat, Di(dioctyl)pyrophosphato-ethylentitanat,

Di (butyl, methyl)pyrophosphato-ethylentitanat,  
Tetraisopropyl-di (dioctyl)phosphatotitanat,  
Tetraoctyl-di (ditridecyl)phosphitotitanat,  
Tetra (2,2-diallyloxymethyl)butyl-di (ditridecyl)phosphitotitanat,  
5 Dimethacryl-oxoethylentitanat, Neoalkoxy-trineodecanoyltitanat,  
Neoalkoxy-tri (dodecyl)benzolsulfonyltitanat,  
Neoalkoxy-tri (dioctyl)phosphatotitanat,  
Neoalkoxy-tri (dioctyl)pyrophosphatotitanat,  
Neoalkoxy-tri (N-ethylendiamino)ethyltitanat,  
10 Neoalkoxy-tri (m-amino)phenyltitanat, und die entsprechenden Zirkoni-  
umverbindungen. Auch diese Verbindungen sind von Kenrich Petrochemi-  
cals, Inc. erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Partikel sind hervorragende Rückgratpoly-  
15 mere und Rückgratbindemittel und bilden eine neue und innovative  
Stoffklasse. Sie lassen sich allein oder mit Coreaktanten zur Her-  
stellung von Beschichtungs-, Überzugs-, Polymer-, Form-, Verguß-,  
Kleb- und Dichtmassen, Lacken, Oberflächenvergütungsmitteln, Massen  
für den Dental-, Kosmetik- und Medizinbereich und/oder als Bindemit-  
20 tel für Holzwerkstoffe und Steinmassen und dergleichen formulieren.  
Solche Formulierungen können mit üblichen Hilfsstoffen, wie  
- Additiven, wie zähelastifizierende Stoffe-, Licht- und Alte-  
rungsschutzmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Antistatika, Haft-  
vermittler  
25 - anorganischen und organischen Füllstoffen und Verstärkungsmit-  
teln, wie Calciumcarbonat, Kaolin, Leicht- und Schwerspate, Si-  
liciumoxide, Erdalkalioxide, Metalloxide und -pulver, Mikro-  
hohlkörper, Ruße, Holzmehle, Fasern aus  $\alpha$ -Cellulose, Glas, Po-  
lyamid, Polyester, Graphit und Kohlenstoff  
30 - Pigmenten und Farbstoffen, wie Weißpigmente, Titandioxid, Far-  
brüße, Azopigmente und dgl.  
modifiziert werden.

Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich vorteilhaft in Be-  
35 schichtungsmassen einarbeiten. Die erhaltenen Beschichtungen, Filme  
und Coatings besitzen je nach Vernetzungsdichte hervorragende mecha-  
nische und physikalische Eigenschaften. So wird die Kratzfestigkeit  
im Vergleich zu Materialien, die nach dem Sol-Gel-Prozeß erhalten  
wurden, signifikant verbessert. Auch die Gaspermeationswerte, z.B.  
40 gegenüber Sauerstoff und Stickstoff, sind bei Filmen aus den erfin-  
dungsgemäßen Partikeln deutlich verbessert.

Durch die Einlagerung der Partikel haben sich insbesondere auch

Veränderungen viskoelastischer Kenngrößen im Vergleich zu den unmodifizierten Polymerproben ergeben. Bei einer harmonischen Wechselbeanspruchung einer (polymeren) Probe folgt die Dehnung - wie in vielen anderen physikalischen Ursache-Wirkungs-Beziehungen - der mechanischen Wechsellastspannung verzögert nach. Der im Hooke'schen Gesetz auftretende Elastizitätsmodul  $E$ , der ein Maß für den Widerstand von Materialien gegenüber mechanischen Beanspruchungen (Festigkeit) ist, ist deshalb komplex anzusetzen ( $E' + iE''$ ), wobei der Speichermodul  $E'$  und der Verlustmodul  $E''$  temperatur- und frequenzabhängig sind.

10 Auch für die Module  $E'$  und  $E''$  drücken sich die Dispersionsrelationen in Analogie etwa zu den komplexen Größen Permeabilität und Dielektrizitätskonstante in Kramers-Kronig-Beziehungen aus.

Die Module  $E'$  und  $E''$  sind mit der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse (DMTA) zu bestimmen. Hierzu werden Folien, Schichten oder auch Fasern einer harmonischen Erregerschwingung im Bereich von 0,01 bis 200 Hz ausgesetzt und dabei gleichzeitig temperaturprogrammiert erwärmt.

20 Als abgeleitete charakteristische Materialparameter erhält man den Dämpfungsfaktor  $\tan \delta = E''/E'$  sowie die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , oberhalb der die Materialien erweichen. Die  $T_g$  ergibt sich aus der Lage des maximalen Verlustmoduls.

25 Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Messungen sind den Anwendungsbeispielen zu entnehmen. Diese Ergebnisse können nur durch eine äußerst effiziente heterogene Copolymerisation zwischen den ausgedehnten Oberflächenbereichen der reaktiven Partikel und dem organischen Substrat erklärt werden (Erhöhung der polymeren Netzwerkdichte). Damit geht eine überdurchschnittliche Verbesserung makroskopischer Eigenschaften wie z.B. Hochtemperaturstabilität, Kratz- und Abriebfestigkeit sowie Verbundfestigkeit und Gasbarrierewirkung einher. Um diese Ergebnisse in ihrer Wirkung einschätzen zu können, ist auf die Untersuchungen von anderen polymeren Nanokompositen mit eingelagerten polymerisationsinaktiven Teilchen zu verweisen (T.Lan, 30 T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 6 (1994) 2216, W. Helbert, J.Y. Cavaille, A. Dufresne, Polym. Composites 17 (1996) 604), wo eine signifikante Erhöhung des Speichermoduls nur im oberhalb von  $T_g$  liegenden Erweichungsbereich festgestellt werden konnte. Zudem bleibt in diesen Systemen die Glasübergangstemperatur durch den nanoglobularen Füllstoff weitgehend unbeeinflusst.

40



Durch die kovalente Einbindung der Partikel erhöht sich der Speichermodul im gesamten vermessenen Temperaturbereich beträchtlich.

5        Dadurch sind Temperaturbeständigkeiten und Verbundfestigkeiten bis zu 600° C und höher, extreme Kratz- und Abriebfestigkeiten, ausgeprägte Sperrwirkungen gegenüber Gasen, wie Stickstoff und Sauerstoff, sowie gute adhäsive Verbundfestigkeiten neben hoher Chemikalien-, Langzeit- und Alterungsbeständigkeit gegeben.

10        Die erfindungsgemäßen Partikel können allein und auch mit Coreaktanten geschäumt werden. Zum Herstellen solcher Schäume lassen sich bekannte chemische Treibmittel, wie Azoverbindungen, Azodicarbonamide, Hydrazin-Derivate, Semicarbazide, aber auch Gase, wie  
15        Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoffperoxid und andere anorganische und organische Perverbindungen, sowie Blähmittel, wie z.B. Calciumcarbid, die in Kontakt mit Wasser Gase bilden, einsetzen.

20        Die mit den erfindungsgemäßen Partikeln hergestellten Schäume besitzen herausragende Widerstandseigenschaften im Brandfalle, weil sie eine hohe Glasübergangstemperatur besitzen und durch den hohen Gehalt an anorganischen Bestandteilen nur begrenzt oder überhaupt nicht brennbar sind. Je nach Schaumart wirkt sich zusätzlich neben der hohen Temperaturbeständigkeit auch der sehr gute Isolationswert  
25        positiv aus.

30        Darüberhinaus entwickeln die Partikel an den Grenzflächen zwischen Fügeteiloberflächen und Klebstofffilm sehr hohe adhäsive Kräfte ohne die Kohäsionsfestigkeit der ausgehärteten Klebschicht - selbst bei hohen Temperaturen - zu beeinträchtigen.

Falls die Partikel phosphorhaltige Gruppen aufweisen, wird bessere Korrosions- und Wasserbeständigkeit erzielt.

35        Außerdem hat sich gezeigt, daß bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Partikel in Zusammensetzungen überraschenderweise keine die Rheologie verbessernden Additive und bei mit Mineralstoffen gefüllten Systemen keine Thixotropier- und Antisedimentationsmittel erforderlich sind. Die Transparenz der Zusammensetzungen wird selbst bei hohen Gehalten an Partikeln nicht negativ beeinflusst.

## Beispiele

Die Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken.  
Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen haben folgende Be-  
5 deutungen:

## Partikel Kern A

10	Rohstoff	Abkürzung	Partikelgröße (mittlere)	Oberfläche nach BET
				(DIN 6613 1) m <sup>2</sup> /g
	Hochdisperse			
	Kieselsäure	HDK 600	40 nm	200 ± 50
		HDK 100	0,5mm	—
15	Mischoxid	HDK 80	30 nm	80 ± 20
	(98,3 % SiO <sub>2</sub> + 0,3-1,3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			
	Aluminiumoxid	HDA	13 nm	100 ± 15
	Titandioxid	HDT	21 nm	50 ± 15

20

## Partikel Seitenketten B-X

25	Rohstoff	Abkürzung
	Methacryloxypropyl- trimethoxysilan	MEMO
	3-Aminopropyl- trimethoxysilan	APMO
30	Vinyltrimethoxysilan	VTMOS
	Vinyltriethoxysilan	VTEOS
35	Oligomeres alumo-siloxan- modifiziertes Methacryloxy- propyltrimethoxysilan	MEMO AL

Polymethyl-H-Siloxan  
mit ca. 40 -Si-H-Gruppen

MH 15

40



Aluminiumisopropylat,

97 Gew.-%

ALUPROP

Glycidylmethacrylat

GMA

5

Zirkonium-IV-ethylat

ZIRKO

**Comonomer / Reaktiver Löser für Partikel**

10 Rohstoff

**Abkürzung**

Tetraethoxypentaerythrittetraacrylat

Mo 10

Bisethoxy-bis-phenol A-diacrylat

gelöst in Tripropylenglykoldiacrylat

Mo 20

15

Trisethoxy-trimethylolpropantriacyrat

TETMPTA

1,2-Epoxycyclohexan-4-carbonsäure-

4'-(1',2'-epoxycyclohexyl)-methylester

Mo 30

20

Trimethylolpropantriacyrat

TMPTA

Trisethoxy-2,4,6-triamino-

s-triazintriacyrat

Viaktin 5970

25

#### **Diverses**

30

Netzmittel

wäßrige Natriumdodecylsulfatlösung, 30 Gew.-% -ig

Katalysator

wäßrige Methansulfonsäure, 70 Gew.-% -ig  
(Beispiele 1-11)  
Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid  
(Beispiele 12-16)

35

GT Gewichtsteile

ESH Elektronenstrahlhärtung

## Herstellung

Die Rezepturen der Beispiele 1 bis 15 sind in Tabelle 1 zusammen-  
5 gefaßt.

Beispiele 1 bis 15:

Die Rohstoffe und Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Parti-  
10 kel gehen aus Tabelle 1 hervor, während die Herstellung nachste-  
hend beschrieben ist.

In einem Rührgefäß wird das jeweilige Comonomere vorgelegt und  
auf die vorgegebene Reaktionstemperatur erwärmt. Bei Erreichen  
15 der Reaktionstemperatur werden die angegebenen Mengen an Kernma-  
terial A und die Verbindungen B-X unter intensivem Rühren alter-  
nierend in das flüssige Comonomer eingetragen und homogen ver-  
teilt. Anschließend erfolgt unter Rühren während 15 Minuten der  
Zusatz von Wasser und der Netzmittel- und Katalysatormengen gemäß  
20 Tabelle 1. Anschließend wird bei der jeweiligen Reaktionstempera-  
tur weitergerührt. Zum Schluß neutralisiert man gegebenenfalls  
mit 50 %-iger wäßriger Natriumhydroxidlösung während etwa 15 Mi-  
nuten und kühlt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab.  
Im Beispiel 11 wird kein Comonomer als Vorlage benötigt.  
25 Hier wird MH 15 vorgelegt.

Beispiel 16:

In einem Rührgefäß (2 l), ausgerüstet mit Rührwerk, Tropftrich-  
30 ter und Rückflusskühler werden 100 GT HDK 600 und/oder HDA in 1  
l Aceton vorgelegt. Das Gemisch wird unter intensivem Rühren zum  
Sieden erhitzt. Anschließend werden unter fortwährendem Rühren  
50 GT MEMO und danach 1,5 GT Maleinsäureanhydrid, gelöst in 10  
GT Wasser, zugesetzt. Man erhitzt noch 2 Stunden unter Rückfluss  
35 weiter. Zum Schluss wird das Lösungsmittel bei 30 °C unter ver-  
mindertem Druck (1,6 kPa) abdestilliert. Das erhaltene Nanopul-  
ver wird anschließend zerkleinert bzw. mikronisiert. Die Ausbeu-  
te ist nahezu quantitativ.

## Beispiel 17:

- 5 30,0 GT HDK 100 wurden in 10,0 GT GMA angeteigt und anschließend mit 60,0 GT eines Gemisches bestehend aus 12 Gew.-% TMPTA und 88 % TETMPTA vermischt. Dieses Gemisch wird 45 Minuten in einer Fritsch Planetenkugelmühle "Pulverisette 5" unter Verwendung von Zirkonium-(IV)-oxid-Kugeln (4 Kugeln Ø 20mm; 15 Kugeln Ø 10 mm; 10 Mahlbechervolumen 75 ml) bei einer Rotationsgeschwindigkeit der Mahlbecher von 360 min<sup>-1</sup> gemahlen. Anschließend tropft man 0,2 ml 70 Gew.-%-ige wäßrige Perchlorsäure zu, damit die kovalente Anbindung über die Epoxygruppe des GMA an das Kernmaterial A erfolgt. Nach weiterer etwa 20-minütiger Mahlung ist die erhaltene 15 kolloidale Dispersion nach bekannten Methoden verarbeitbar. Hinsichtlich der Eigenschaften siehe Tabelle 2.

## Beispiel 18:

- 20 In einem Rührgefäß mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 46 GT HDK 600 und 34 GT MEMO in 200 GT Aceton gelöst und zum Sieden erwärmt. Anschließend werden unter intensivem Rühren schnellstens 20 GT ALUPROP zudosiert. Nach etwa 5 Minuten erfolgt die Zugabe von 13 GT Wasser, 2,45 GT Netzmittel- und 1,3 GT Katalysatorlö- 25 sung innerhalb von 15 Minuten. Bei 56 °C wird eine Stunde weitergerührt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt gegebenenfalls mit 50 %iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert und das inerte Lösemittel unter Vakuum abdestilliert. Die reine Reaktionsmasse ist bei Raumtemperatur halbfest bis fest und besitzt thermopla- 30 stische Eigenschaften.

Tabelle 1: Zusammensetzungen (Rezepturen) der Beispiele 1 bis 15

Beispiel	Comonomer Reaktiver Lösler	Kernmaterial A	Seitenketten B-X	Wasser	Netzmittel + Katalysator- lösung	Reaktions- temperatur	Reaktions- dauer
01	GT 66,25 Mo 20	GT 22,5 HDK 600	GT 11,25 MEMO	GT 2,9	GT 0,54+ 0,50	°C 80	min 105
02	62,5 Mo 10	17,5 HDK 600	12,5 MEMO + 7,5 ALUPROP	4,875	0,92+ 1,00	80	105
03	39,75 Mo 30 + 26,50 TMPTA	22,5 HDK 600	11,25 MEMO	2,9	0,54+ 0,50	60	75
04	66,25 Mo 20	22,5 HDK 600	11,25 MEMO	2,8	0,54+ 2,0	66	150
05	62,5 Mo 10	17,5 HDK 600	12,5 MEMO + 7,50 ALUPROP	4,58	0,92+ 2,0	70/ 78	30 180
06	62,5 Mo 10	25,0 HDK 600	12,5 MEMO AL	1,25	0,236+ 0,200	80	90
07	66,25 Mo 30	22,5 HDK 600	11,25 MEMO AL	1,45	0,270+ 0,250	60	30
08	62,50 Mo 10	17,5 HDK 600	12,5 MEMO AL + 7,5 ZIRKO	1,9	0,350+ 0,250	80	90
09	66,25 Mo 30	22,5 HDK 600	11,25 APMO	1,65	0,230+ 0,250	60	20
10	62,5 Mo 10	17,5 HDK 80	11,25 MEMO AL + 8,75 ZIRKO	1,9	0,360+ 0,250	80	90
11		20,0 HDK 600	80,0 MH 15	2,9	0,528+ 1,000	80	50

	Comonomer + Reaktiver Löser	Kernmaterial			Seitenketten		Wasser		Netzmittel
		Reaktions- A	B-X		Katalysator- lösung	temperatur	dauer		
Beispiel	GT	GT	GT		GT	°C	min		
12	62,5 Mo 10 <sup>1</sup>	25,0 HDK 600	12,5 VT MOS	5,0	0,250+ 0,375 <sup>3</sup>	70	180		
13	64,5 Mo 10 <sup>2</sup>	25,7 HDK 600	9,8 VTEOS	3,1	0,150+ 0,390 <sup>3</sup>	70	270		
14	55,5 Mo 30 <sup>1</sup>	22,3 HDA	22,2 VT MOS	8,9	0,440+ 0,330 <sup>3</sup>	70	180		
15	55,5 Mo 20 <sup>1</sup>	22,3 HDT	22,2 VT MOS	8,9	0,440+ 0,330 <sup>3</sup>	70	180		

1) Zusatz von 0,04 GT 4-Hydroxyanisol  
2) Zusatz von 0,12 GT 4-Hydroxyanisol  
3) Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid als Katalysator anstelle von Methansulfonsäure

## Vergleichsbeispiel 1

## "Sol-Gel-Prozeß":

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Gasdurchleitung werden 40  
5 ml TMPTA vorgelegt. Nach einstündiger kräftiger Spülung mit Rein-  
stickstoff wird eine Lösung bestehend aus 0,5 GT Natrium in 10 ml  
absolutem Ethanol innerhalb von 5 Minuten zugesetzt. Nach weite-  
rem 10-minütigem Rühren dosiert man 7,5 ml wasserfreies  
2-Aminoethanol innerhalb von 20 Minuten zu. Anschließend wird  
10 noch 4 Stunden bei 50 °C unter ständiger N<sub>2</sub>- Ein- und Durchleitung  
weitergerührt. Danach gibt man innerhalb von 15 Minuten 10 ml Or-  
thokieselsäureethylester zu. Sodann wird zum Reaktionsgemisch ei-  
ne Lösung von 0,25 g Netzmittel (Natriumdodecylsulfat gelöst in 5  
ml Wasser) innerhalb einer Stunde zugetropft. Es wird noch eine  
15 Stunde bei 50 °C weitergerührt. Zum Schluß wird der Ansatz so  
schnell wie möglich auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieses Reakti-  
onsprodukt wurde im Vergleich mit den erfindungsgemäßen Partikeln  
geprüft (Tabelle 3).

## 20 Vergleichsbeispiel 2

## "Sol-Gel-Lack"

In einem Rührgefäß werden 33 GT TMPTA und 0,08 GT 4-Hydroxyanisol  
vorgelegt und auf 65-70 °C erwärmt. Zum vorgewärmten Acrylatge-  
25 misch wird eine Lösung aus 0,2 GT Maleinsäureanhydrid, 0,7 GT Na-  
triumdodecylsulfat und 14,0 GT Wasser zugegeben und anschließend  
innerhalb 30 Minuten ein Gemisch aus 45,5 GT Tetraethoxysilan und  
6,5 GT MEMO zugegeben. Anschließend rührt man das Reaktions-  
gemisch weiter und destilliert innerhalb von 6 Stunden das Was-  
30 ser/Alkohol-Gemisch bei einem Druck von 1,6 kPa ab. Zuletzt kühlt  
man die verbleibende Reaktionsmasse schnellstens auf Raumtempera-  
tur ab.

## Anwendungsbeispiele 19-21

35

## Beispiel 19:

Mit der kolloidalen Dispersion aus Beispiel 1 ist mit einem Rakel  
ein etwa 0,1 mm starker Film auf einem Silikon-Trennpapier her-  
40 gestellt worden. Dieser Film ist anschließend mit Elektronen-



strahlen (Dosis 80 kGy/180 keV-Anlage) unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) gehärtet worden. Dieser Film wurde der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse (DMTA) unterzogen, um den Dämpfungsfaktor  $\tan \delta = E'' / E'$  und die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) zu bestimmen. Die Messungen wurden mit der Perkin Elmer-Anlage DMA 7e mit angelegten statistischen und dynamischen Erregerkräften von 200 mN bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von -20 bis +250 °C durchgeführt. In Fig. 1 ist zu erkennen, daß der Speichermodul für die erfindungsgemäßen Partikel im Vergleich zum reinen Acrylat "Mo 20" bereits im unterhalb von T<sub>g</sub> liegenden Erstarrungsbereich deutlich erhöht ist (bei 20 °C um etwa einen Faktor 1,4). Im mechanischen Dispersionsgebiet tritt eine Verschiebung des Maximums von  $\tan \delta$  ein und die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) liegt um einige 10 K höher (Fig. 2).

#### Beispiel 20:

Mit der kolloidalen Dispersion aus Beispiel 2 wurde analog Beispiel 19 verfahren und ein Testfilm hergestellt. Diese Dispersionen unterscheiden sich nur durch ihre Comonomere. Allein der Austausch des Comonomeren "Mo 20" (Beispiel 1) durch das Comonomere "Mo 10" demonstriert erfindungsgemäß eine weitere Verbesserung der viskoelastischen und makroskopischen Eigenschaften, die durch die Modifizierung des hochvernetzenden Tetraacrylats "Mo 10" erreicht wird und keinen Glasübergang mehr besitzt. Fig. 3 zeigt bereits beim unmodifizierten organischen Substrat eine weitaus höhere Temperaturstabilität des Speichermoduls im Vergleich zu "Mo 20" im Beispiel 1 (Fig. 1).

Durch die kovalente Einbindung der erfindungsgemäßen Partikel (Beispiel 2) erhöht sich der Speichermodul im gesamten vermessenen Temperaturbereich beträchtlich. Deshalb sind Temperaturbeständigkeiten von 600 °C und höher, extreme Kratz- und Abriebfestigkeiten, ausgeprägte Sperreigenschaften gegenüber Gasen, wie Stickstoff und Sauerstoff, sowie gute adhäsive Verbundfestigkeiten neben hoher Chemikalien-, Langzeit- und Alterungsbeständigkeiten gegeben und realisierbar (Fig. 4). Weitere Eigenschaften im Vergleich zum Monomer "Mo 10" und Vergleichsbeispiel 1 (Sol-Gel-Prozeß) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Beispiel 21:

- 5 Mit der kolloidalen Dispersion aus Beispiel 2 wurde eine Klebmasse mit folgender Zusammensetzung formuliert:

- 50,0 GT Reaktive Dispersion nach Beispiel 2  
44,0 GT Füllstoff "Calciumcarbonat", geccoatet  
10 5,0 GT Dibenzoylperoxidpaste, 50 %-ig in Dioctylphthalat  
1,0 GT N,N'-Diethylanilin

- Zunächst wird in der reaktiven Dispersion das N, N - Diethylanilin (Beschleuniger) homogen verteilt. Anschließend wird der Füllstoff  
15 bei leicht erhöhter Temperatur (40 °C) homogen eingearbeitet. Zum Schluß setzt man den Reaktionsinitiator "Benzoylperoxidpaste" zu und verteilt ihn gleichmäßig in der Paste. Die fertige Masse hat eine Topfzeit (DIN 16920) von 25 Minuten/20 °C. Mit dieser Masse wurden  
20 entfettete Stahlprüfkörper in einschnittiger Überlappung für den Zugscherversuch nach DIN 53283 geklebt. Nach 24-stündiger Lagerung von 10 Prüfkörpern bei Raumtemperatur wurden sie geteilt; d.h. 5 dieser Prüfkörper wurden 48 Stunden bei 200 °C im Trockenschrank und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die anschließende Prüfung nach DIN 53283 ergab folgende Durchschnittswerte:

25

Zugscherfestigkeit

Härtung 24 Std. / 20 °C

18 N / mm<sup>2</sup>

Härtung 24 Std. / 20 °C und

17 N / mm<sup>2</sup>

Alterung 48 Std. / 200 °C

30

Die hohe Glasübergangstemperatur der gehärteten Partikeldispersion (Fig. 4) bestätigt die hohe Temperaturbeständigkeit solcher Massen ohne dabei Verlust an Verbundfestigkeiten in Kauf nehmen zu müssen. Die Klebschicht zeigte einen 100 %-igen Kohäsionsbruch.

35

Tabelle 2: Härte, Kratz- und Abriebfestigkeit der Beschichtung nach Beispiel 12 im Vergleich zu 2 Handelsprodukten

		ESH - Dosis	Pendel- härte	Erichsen- Tiefung <sup>1</sup>	Diamant- nadelnach Vicard <sup>2</sup>	Taber-Abraser Sandfall Methode
	Produkt	[kGy]	[S]	[N]	[N]	[~ 10 % - total]
5						
10	Esa Lux LR 1283 (Handelsprodukt) - Vergleich -	90	142	14/16 NH <sup>3</sup>	2	1400 - 3300 U
15	Viaktin 5970 (Handelsprodukt) - Vergleich -	140	121	—	—	1500 - 2500 U
20	Beispiel 19 erfindungs- gemäß	60	144/152 NH <sup>3</sup>	> 20	8	4500 - 9500 U

<sup>1</sup>Erichsen = Stahlblech

<sup>2</sup> Vicard<sup>2</sup> = Diamant

<sup>3</sup> NH = Nachhärtung nach 12 Tagen

25

30

Tabelle 3: Eigenschaftsvergleiche mit Produkten nach dem Stand der Technik, dem Sol-Gel-Prozeß und dem Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Produkt	ESH-Dosis [kGy]	Mikro- ritzhärte (Diamant) [N]	Erichsen Härte DIN 55350 (Prüfstab 318) [N]	Traber Abraser-Test DIN EN 438-2 [U]	Glanz Einstrahl- winkel DIN/ISO 900ff 60 °C <sup>1</sup>	Gaspermeation <sup>2</sup> ml/h x m <sup>2</sup> x bar DIN 53380 N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Trenn- faktor
Monomer Mo 10	40	3,5	4	2700	75,0/39,8	8,4 22,3	2,7
Vergleichs- beispiel 1 "Sol-Gel Prozeß"	40	5,0	5,5	5200	68,0/54,9	4,3 17,2	4,0
Beispiel 2 erfindungs- gemäß	40	8,0	7,5	8300	81,6/80,4	1,1 7,8	7,1
<sup>1</sup> Ausgangswert und nach 60 manuellen Kratzzyklen mit Stahlwolle			<sup>2</sup> Papier (60 g) Auftragsgewicht 15 g / m <sup>2</sup>				

35

## PATENTANSPRÜCHE

1. Hochttemperaturbeständige polymerisierbare Metalloxidpartikel mit  
5 einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von  $\geq 100^{\circ}\text{C}$   
und mit einem Kern A aus mindestens einem Oxid eines Metalls  
oder Halbmetalls der dritten bis sechsten Hauptgruppe, der er-  
sten bis achten Nebengruppe des Periodensystems oder der  
10 Lanthaniden und mit mindestens einer über ein oder mehrere  
Sauerstoffatome des Oxids kovalent an den Kern gebundenen Grup-  
pe  $-(\text{B})_w\text{-X}$ , worin w für 0 oder 1 steht und B für einen Rest der  
Formeln  
  
 $-(\text{MeO})_x \text{Me}(\text{O})_{y1} - (\text{R})_{y2} -$  oder  $-\text{R}(\text{O})_z-$   
15  
steht, wobei x für 0 bis 100,  $y_1$ ,  $y_2$  und z unabhängig voneinan-  
der für 0 oder 1 stehen und Me ein Metall oder Halbmetall der  
dritten bis sechsten Hauptgruppe oder der dritten bis achten  
Nebengruppe des Periodensystems bedeutet, wobei die freien Va-  
20 lenzen von Me eine Bindung an ein weiteres Sauerstoffatom des  
Kerns A und/oder eine Bindung über ein Sauerstoffatom an ein Me  
in einer anderen Gruppe B und/oder eine Bindung an ein Sauer-  
stoffatom eines anderen Kerns A darstellen und/oder durch H,  
einen organischen Rest und/oder einen Trialkylsilyloxyrest ab-  
25 gesättigt sind,  
  
R für divalentes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl,  
Alkoxy, Acyl, Acyloxy oder für einen Rest steht, der nach Ent-  
fernung von zwei phenolischen Wasserstoffatomen aus einer min-  
30 destens zwei phenolische Hydroxylgruppen aufweisenden Phenol-  
verbindung verbleibt, wobei R gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3  
Reste substituiert, die unabhängig voneinander ausgewählt sind  
unter Hydroxy, Alkoxy, Halogen und, im Falle von Aryl- oder  
Cycloalkylresten, auch Alkyl, und/oder durch ein oder zwei Sau-  
35 erstoffatome in der Kette unterbrochen sein kann, und  
  
X eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe oder einen Rest mit  
einer reaktionsfähigen, funktionellen Gruppe bedeutet.
- 40 2. Partikel nach Anspruch 1, wobei die Gruppe oder die Gruppen  $-\text{BX}$   
mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bezo-

gen auf das Gesamtgewicht der Partikel, ausmachen.

3. Partikel nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Kern ein Si-, Al-,  
Ti- oder Zr-Oxid, oder ein Gemisch oder Mischoxid davon ist.
- 5 4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Me für  
ein Metall oder Halbmetall der dritten oder vierten Hauptgruppe  
oder der vierten Nebengruppe des Periodensystems steht.
- 10 5. Partikel nach Anspruch 4, wobei Me für Si, Ti, Al oder Zr steht.
6. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei B ausge-  
wählt ist unter
- 15 a) - Me (O)<sub>y1</sub>-R-  
b) - Me-O-Me(O)<sub>y1</sub>-R-  
c) -Me-O-Me-O-Me(O)<sub>y1</sub>-R-  
d) -R-O-  
e) -R-
- 20 worin y für 0 oder 1 steht und R die in Anspruch 1 angegebenen  
Bedeutungen besitzt.
7. Partikel nach Anspruch 6, wobei -Me-O-Me- im Rest b ausgewählt  
25 ist unter  
- Si-O-Si-  
- Si-O-Al-  
- Si-O-Ti-  
- Si-O-Zr-  
30 - Al-O-Ti-  
- Al-O-Zr-  
- Al-O-Al-
- und -Me-O-Me-O-Me- im Rest c für -Si-O-Ti-O-Zr- steht.
- 35 8. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R für  
divalentes Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy oder Acyloxy steht oder  
ein nach Entfernung der beiden phenolischen Wasserstoffatome  
verbleibender Bisphenol A, B oder F-Rest.
- 40 9. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei X für



eine Epoxygruppe, Isocyanatgruppe, eine Gruppe mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom oder eine Gruppe mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung steht.

- 5 10. Partikel nach Anspruch 9, wobei X für eine Epoxygruppe, eine Aminogruppe oder eine Gruppe der Formel



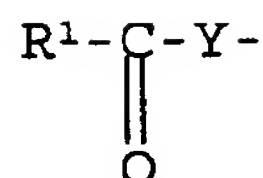
- 10 steht, worin  $\text{R}^1$  den nach Entfernung der Carboxylgruppe verbleibenden Rest einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäure oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure bedeutet und Y für O oder  $\text{NR}^2$ , wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.

- 15 11. Partikel nach Anspruch 9 oder 10, wobei R für  $-(\text{CH}_2)_n-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-\text{Z}-$  steht, worin n für 1 bis 6 und Z für einen nach Entfernung der beiden phenolischen Wasserstoffatome verbleibenden Bisphenolrest steht.

- 20 12. Partikel nach Anspruch 1, wobei A Siliciumdioxid, Titandioxid oder ein Si/Al-Mischoxid ist, -B-X für  $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}(\text{CH}_2)_n\text{OCOCR}^4 = \text{CH}_2$  oder  $(\text{MeO})_x\text{Me}(\text{O})_{y1}\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCOCR}^4 = \text{CH}_2$  steht, wobei Me für Si, Al, Ti oder Zr, x für 1 oder 2,  $y_1$  für 0 oder 1, n für 2 bis 6 und  $\text{R}^4$  für H oder  $\text{CH}_3$  steht, wobei die freien Valenzen von Si, Al, Ti oder Zr durch Alkoxyreste abgesättigt und/oder an Sauerstoffatome des gleichen oder eines anderen Kerns A gebunden sind.

- 30 13. Partikel nach Anspruch 12, wobei MeOMe bzw. MeOMeOMe die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen besitzt.

- 35 14. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die freien Valenzen von Me durch Alkyl, Aryl, Alkoxy, eine Gruppe der Formel



5        worin  $\text{R}^1$  und Y die in Anspruch 10 angegebenen Bedeutungen besitzen, oder eine phosphathaltige Gruppe abgesättigt sind.

15.    Partikel nach Anspruch 1, wobei die Seitenkette ein Polyalkylhydrogensiloxanrest ist.

10    16.    Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von  $> 250^\circ \text{C}$ .

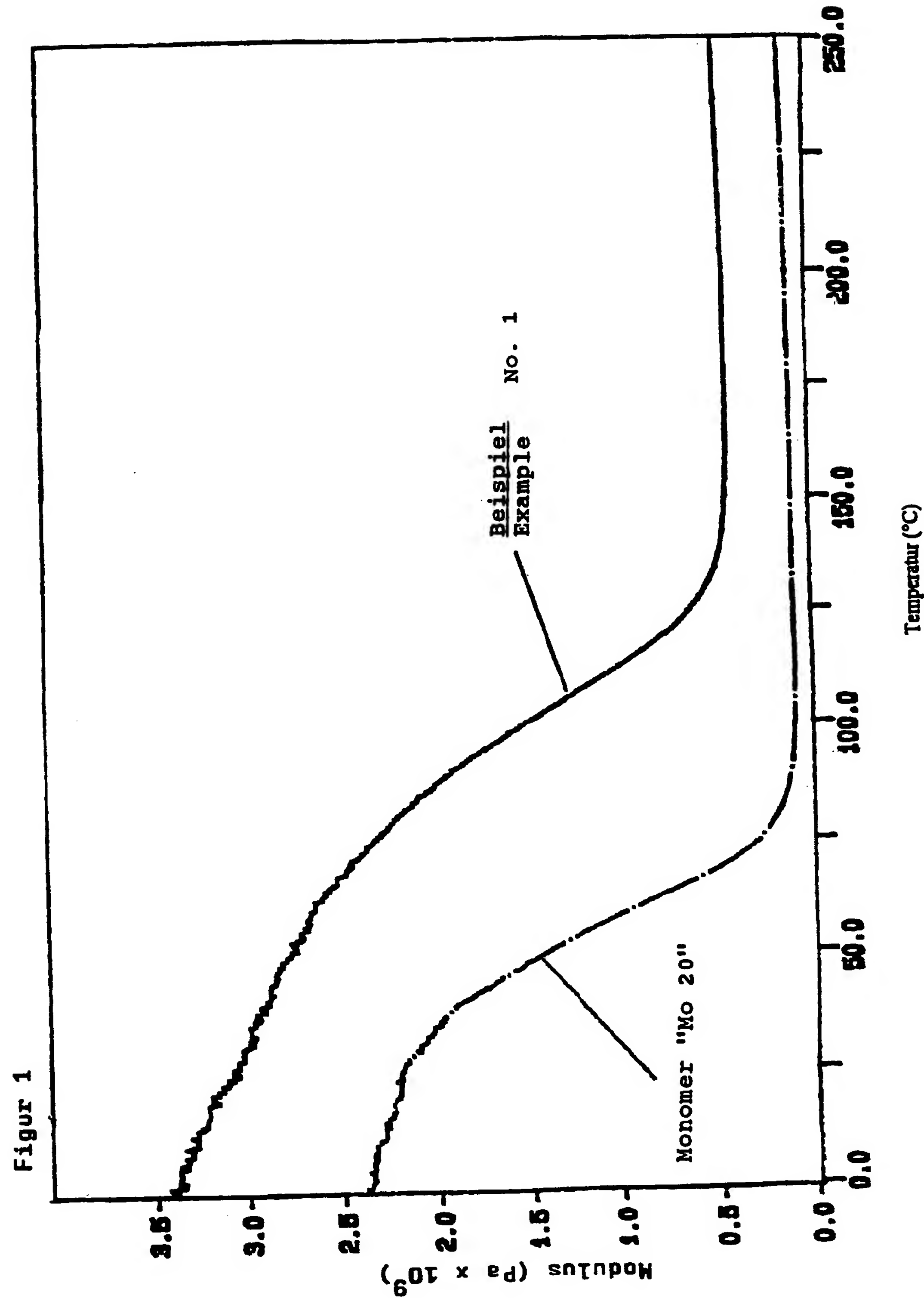
15    17.    Verfahren zur Herstellung der Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reste B, -B-X und/oder X an den in fester Form vorliegenden Kern A in Gegenwart von starken Säuren kovalent anbindet.

20    18.    Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die kovalente Anbindung in einem Verfahrensschritt (in situ) durchführt.

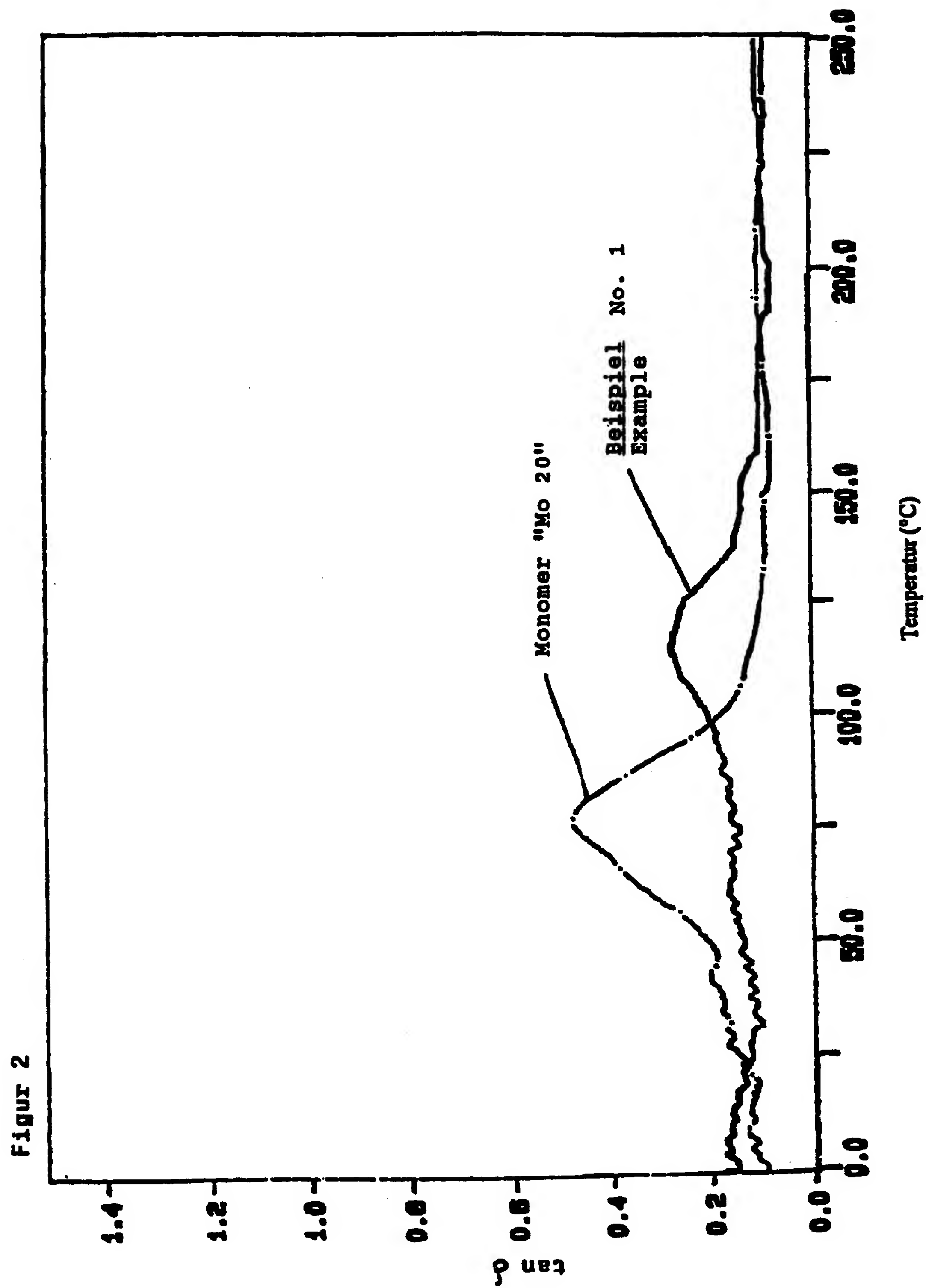
19.    Zusammensetzung, enthaltend die Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

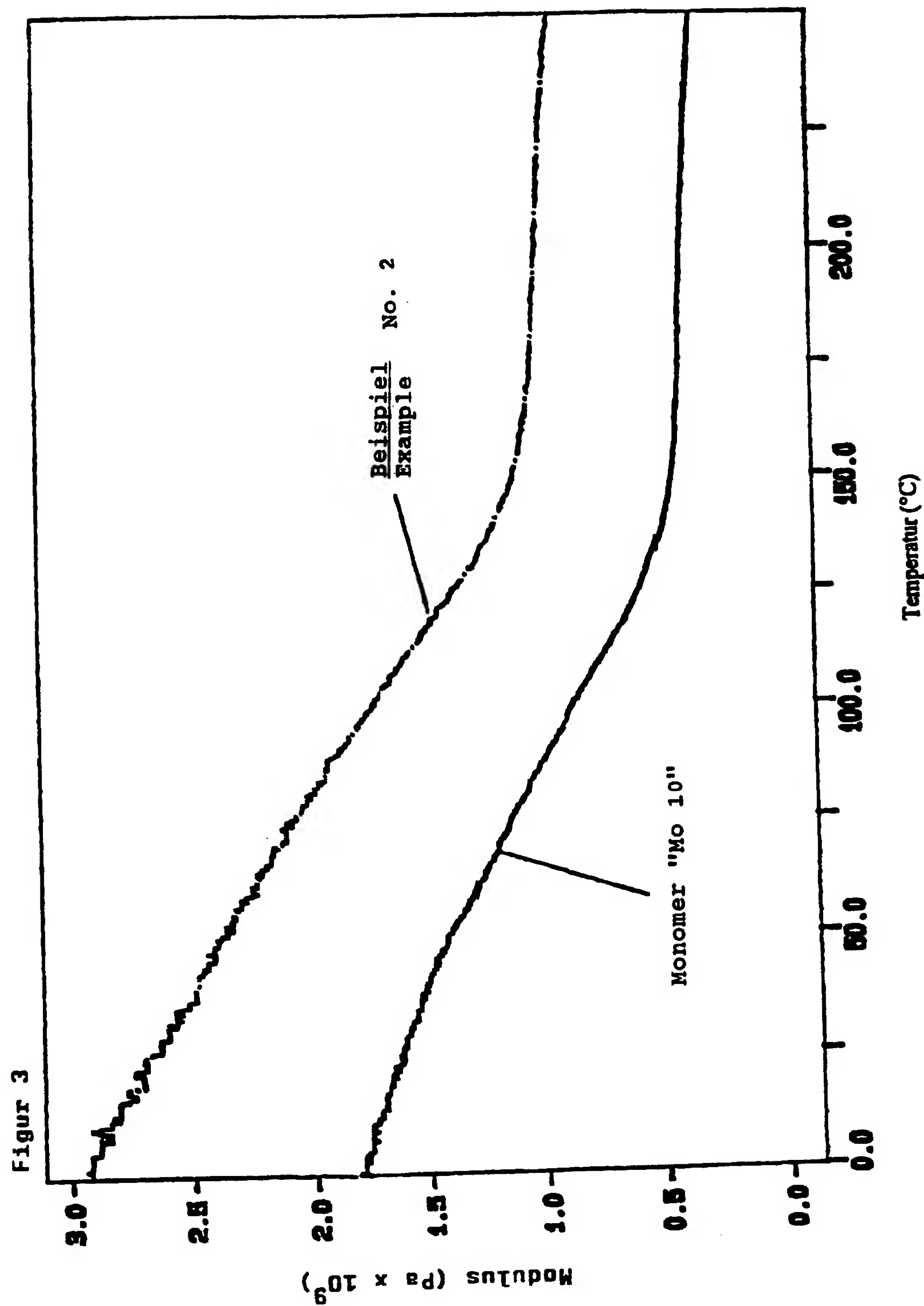
25    20.    Verwendung der Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von als Beschichtungsmassen, Überzugsmassen, Klebmassen, Dichtmassen, Formmassen, Gußmassen, Polymermassen oder Massen für den Dental-, Kosmetik- oder Medizinbereich, Lacken, Oberflächenvergütungsmitteln oder als Bindemittel für Holzwerkstoffe und Steinmassen.

30

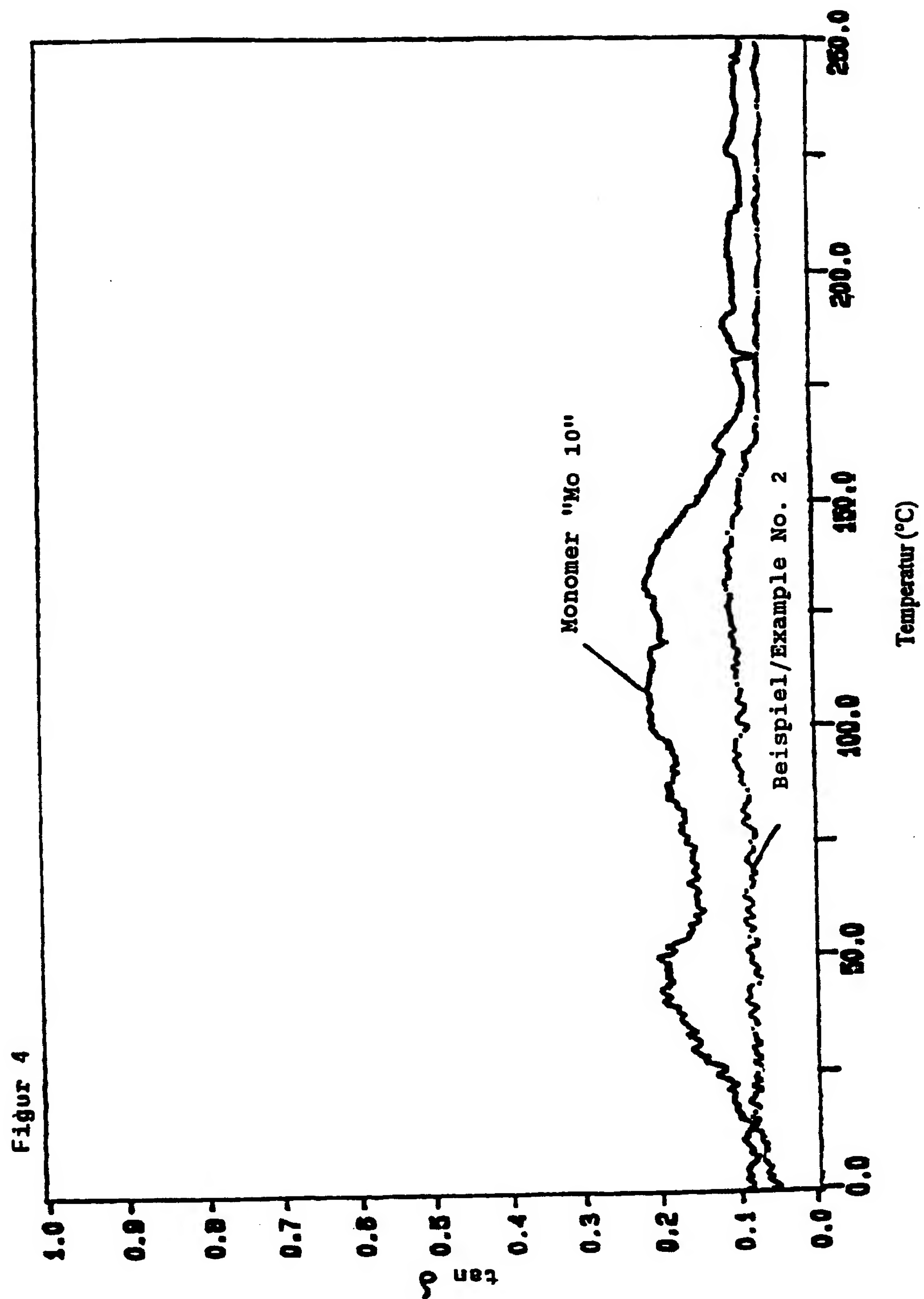


2/4





4/4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07569

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C3/08 C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 33 396 A (MERCK PATENT GMBH) 7 April 1994 (1994-04-07) page 6, paragraph 3 claims 1-10 ---	1-20
A	WO 94 07945 A (DALLMANN HERRMANN ; MERCK PATENT GMBH (DE); MARQUARD KURT (DE); POH) 14 April 1994 (1994-04-14) page 14 -page 15; example 1A claim 1 ---	1-20
A	WO 93 25611 A (MERCK PATENT GMBH ; SIEMENS AG (DE); POHL LUDWIG (DE); MARQUARD KUR) 23 December 1993 (1993-12-23) claims 1,7 --- -/-	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2000

Date of mailing of the international search report

24/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/07569

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 688 834 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 December 1995 (1995-12-27) example 1 claim 1 -----	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4233396 A	07-04-1994	CA 2125176 A	14-04-1994
		DE 59304840 D	30-01-1997
		WO 9407948 A	14-04-1994
		WO 9407945 A	14-04-1994
		EP 0663933 A	26-07-1995
		EP 0615531 A	21-09-1994
		JP 7502301 T	09-03-1995
		JP 8501818 T	27-02-1996
		US 5494949 A	27-02-1996
		US 5698309 A	16-12-1997
-----	-----	-----	-----
WO 9407945 A	14-04-1994	DE 4233396 A	07-04-1994
		DE 4316814 A	24-11-1994
		CA 2125176 A	14-04-1994
		DE 59304840 D	30-01-1997
		WO 9407948 A	14-04-1994
		EP 0663933 A	26-07-1995
		EP 0615531 A	21-09-1994
		JP 7502301 T	09-03-1995
		JP 8501818 T	27-02-1996
		US 5494949 A	27-02-1996
		US 5698309 A	16-12-1997
-----	-----	-----	-----
WO 9325611 A	23-12-1993	DE 4219287 A	16-12-1993
		AT 186061 T	15-11-1999
		DE 59309852 D	02-12-1999
		EP 0644914 A	29-03-1995
		JP 7507823 T	31-08-1995
		US 5618872 A	08-04-1997
-----	-----	-----	-----
EP 0688834 A	27-12-1995	FR 2721615 A	29-12-1995
		AU 675036 B	16-01-1997
		AU 2183495 A	22-02-1996
		BR 9502926 A	04-06-1996
		CA 2152532 A	25-12-1995
		FI 953140 A	25-12-1995
		JP 8053630 A	27-02-1996
		US 5718907 A	17-02-1998
-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07569

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C3/08 C08K9/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 33 396 A (MERCK PATENT GMBH) 7. April 1994 (1994-04-07) Seite 6, Absatz 3 Ansprüche 1-10 ---	1-20
A	WO 94 07945 A (DALLMANN HERRMANN ; MERCK PATENT GMBH (DE); MARQUARD KURT (DE); POH) 14. April 1994 (1994-04-14) Seite 14 -Seite 15; Beispiel 1A Anspruch 1 ---	1-20
A	WO 93 25611 A (MERCK PATENT GMBH ; SIEMENS AG (DE); POHL LUDWIG (DE); MARQUARD KUR) 23. Dezember 1993 (1993-12-23) Ansprüche 1,7 --- -/--	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 688 834 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) Beispiel 1 Anspruch 1 -----	1-20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4233396 A	07-04-1994	CA 2125176 A	14-04-1994
		DE 59304840 D	30-01-1997
		WO 9407948 A	14-04-1994
		WO 9407945 A	14-04-1994
		EP 0663933 A	26-07-1995
		EP 0615531 A	21-09-1994
		JP 7502301 T	09-03-1995
		JP 8501818 T	27-02-1996
		US 5494949 A	27-02-1996
		US 5698309 A	16-12-1997
WO 9407945 A	14-04-1994	DE 4233396 A	07-04-1994
		DE 4316814 A	24-11-1994
		CA 2125176 A	14-04-1994
		DE 59304840 D	30-01-1997
		WO 9407948 A	14-04-1994
		EP 0663933 A	26-07-1995
		EP 0615531 A	21-09-1994
		JP 7502301 T	09-03-1995
		JP 8501818 T	27-02-1996
		US 5494949 A	27-02-1996
		US 5698309 A	16-12-1997
WO 9325611 A	23-12-1993	DE 4219287 A	16-12-1993
		AT 186061 T	15-11-1999
		DE 59309852 D	02-12-1999
		EP 0644914 A	29-03-1995
		JP 7507823 T	31-08-1995
		US 5618872 A	08-04-1997
EP 0688834 A	27-12-1995	FR 2721615 A	29-12-1995
		AU 675036 B	16-01-1997
		AU 2183495 A	22-02-1996
		BR 9502926 A	04-06-1996
		CA 2152532 A	25-12-1995
		FI 953140 A	25-12-1995
		JP 8053630 A	27-02-1996
		US 5718907 A	17-02-1998